

## JP2001149508

Publication Title:

GOLF BALL

Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a golf ball with which the sticking of rubber components to each other is prevented and which has good working efficiently, high repulsiveness, an improved initial velocity and an increased distance.

**SOLUTION:** This golf ball consists of a thermal molding of a rubber composition formed by using a butadiene mixture consisting of (A) 50 to 90 mass parts polybutadiene which contains  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond, has  $\geq 3.5$  to  $< 5.0$  in the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight and is 20 to 70 in Mooney viscosity (100 deg.C, ML1+4) and (B) 50 to 10 mass parts polybutadiene which contains  $\geq 90\%$  cis-1,4 bond, has  $< 3.5$  in the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight and is synthesized by using a rear earth element catalyst as the essential component of the base material rubber as a constitution element.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-149508  
(P2001-149508A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
A 6 3 B 37/00		A 6 3 B 37/00	S
37/04		37/04	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-337001

(22) 出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)

(71) 出願人 592014104

ブリヂストンスポーツ株式会社  
東京都品川区南大井6丁目22番7号

(72) 発明者 進藤 潤

埼玉県秩父市大野原20番地 ブリヂストン  
スポーツ株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5以上5.0未満で、ムーニー粘度(100℃, ML<sub>1+4</sub>)が20~70であるポリブタジエン50~90質量部と、(B) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン50~10質量部とからなるブタジエン混合物を基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【効果】 本発明のゴルフボールは、ゴム同士のくっつきが防止されて作業効率が良好であり、且つ反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5以上5.0未満で、ムーニー粘度(100℃,  $ML_{1+4}$ )が20~70であるポリブタジエン50~90質量部と、(B) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン50~10質量部とからなるブタジエン混合物を基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボール。

【請求項2】 上記ポリブタジエン(B)のムーニー粘度(100℃,  $ML_{1+4}$ )が20~50である請求項1記載のゴルフボール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な作業性を与え、しかも高反発性を与えるゴム組成物を用いたゴルフボールに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ゴルフボールは、ソリッドゴルフボールと糸巻きゴルフボールに大別されるが、ソリッドゴルフボールにおいては、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールのソリッドコア、場合によってはスリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの中間層やカバーの材料にゴム組成物が用いられている。また、糸巻きゴルフボールにおいては、ソリッドセンター、糸ゴムなどの材料にゴム組成物が用いられている。

【0003】このようなゴルフボールに使用されるゴム組成物は、一般に高反発性を有することが望まれるが、従来、高反発性ゴム組成物の開発に際しては、ゴム組成物の主成分を構成する基材ゴムとしては、高ムーニー粘度、高平均分子量を与えるものが高反発性の重要な指標とされている。

【0004】例えば、従来提案されているゴルフボール用ゴム組成物としては、ポリブタジエンとして、ニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]が70~100であるポリブタジエンに対し、ランタン系希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]が30~90であるポリブタジエン50質量部未満又はニッケル系触媒及び／又はコバルト系触媒を用いて合成され、且つムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]が20~50であるポリブタジエン20~80質量部をブレンドし、ポリブタジエンの総量を100質量部としたもの(特公平6-80123号公報)、シス-1, 4結合を少なくとも80%以上含有し、数平均分子量が $40 \times 10^4$ を超える超高分子

量ポリブタジエンゴム5~50質量%及びシス-1, 4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量 $40 \times 10^4$ 未満のポリブタジエンゴム約95~50質量%との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエン(特開平3-151985号公報)、①ランタン系希土類元素化合物系触媒、ニッケル系触媒又はコバルト系触媒のいずれかを用いて得られるシス-1, 4結合を少なくとも40%以上含有し、ムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]が50~70のポリブタジエン又は上記ポリブタジエンの触媒が異なるものの混合物60~95質量%、②シス-1, 4結合を少なくとも90%以上含有し、ムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]が70~90のポリイソプレン5~40質量%との混合物をゴム成分としたもの(特開平6-190083号公報)、基材ゴムがムーニー粘度[ $ML_{1+4}$ (100℃)]45~90、数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)との比(Mw/Mn)4.0~8.0、及びシス-1, 4結合を少なくとも80%以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも40質量%以上含有するもの(特許第2644226号公報)などがある。

【0005】ここで、ゴム組成物の加工性は、ゴルフボール製造業者にとっては無視できない重要な問題である。ゴム組成物の加工性能を改善するためには、分子量分布は広い方がよく、またムーニー粘度は低い方がよいとされていたが、通常、分子量分布を広くし、ムーニー粘度を低くすると反発性を落とすものであり、このため上述したように、高ムーニー粘度のポリブタジエンとポリイソプレンとをブレンドしたり(特開平6-190083号公報)、高ムーニー粘度で分子量分布の広いポリブタジエンを用いたり(特許第2644226号公報)、高分子量のポリブタジエンと低分子量のポリブタジエンとをブレンドしたり(特開平3-151985号公報)、低ムーニー粘度のポリブタジエンと高ムーニー粘度のポリブタジエンとをブレンドしたり(特公平6-80123号公報)することにより、反発性と加工性とを両立させることが行われている。

【0006】しかしながら、更に高反発性を有し、且つ加工性に優れたものが望まれる。特に、製造中にゴム同士がくっつくことと作業効率が低下するため、この点の改善が望まれている。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ゴム同士のくっつきを改善し、このため製造作業性に優れ、且つ高反発性を与えるゴム組成物を用いることで、初速度が大きく、飛距離の増大したゴルフボールを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A) シス-1, 4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3.5以上5.0未

満で、ムーニー粘度（100℃、 $ML_{1+4}$ ）が20～70であるポリブタジエン50～90質量部と、（B）シスー1，4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3．5未満である希土類元素系触媒を用いて合成され、好ましくはムーニー粘度（100℃、 $ML_{1+4}$ ）が20～50のポリブタジエン50～10質量部とからなるブタジエン混合物を基材ゴムの主成分とすることにより、反発性が高く、初速、飛距離を確保しながら、より一層の優れた加工性を確保することができ、特にゴム同士のくっつき、粘着が改善されて、作業効率の低下が改善され、製造作業性の良好な高反発性を有するゴルフボール用成形品を得ることができて、飛距離の改良されたゴルフボールを与えることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、上記ポリブタジエン（A）50～90質量部と、ポリブタジエン（B）50～10質量部とからなるブタジエン混合物を基材ゴムの主成分とするゴム組成物の加熱成形物を構成要素とすることを特徴とするゴルフボールを提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のゴルフボールに用いるゴム組成物は、その基材ゴムが、（A）シスー1，4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3．5以上5．0未満で、ムーニー粘度（100℃、 $ML_{1+4}$ ）が20～70であるポリブタジエン50～90質量部と、（B）シスー1，4結合を90%以上含有し、重量平均分子量と数平均分子量との比が3．5未満である希土類元素系触媒を用いて合成されたポリブタジエン50～10質量部とからなるブタジエン混合物をその主成分とする。

【0011】ここで、ポリブタジエン（A）の分子量分布（重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比 $M_w/M_n$ ）は3．5以上5．0未満である。また、ムーニー粘度は20～70であり、好ましくは30～65、更に好ましくは40～60である。ムーニー粘度があまり高すぎると加工性が低下するおそれがある。

【0012】一方、ポリブタジエン（B）の分子量分布は3．5未満であり、好ましくは2以上3．5未満、更に好ましくは2．5以上3．5未満であり、3．5以上のもののみを使用した場合には反発の低下を招く。

【0013】また、ポリブタジエン（B）は、ムーニー粘度（100℃、 $ML_{1+4}$ ）が20～50、より好ましくは30～50であるものを用いることが加工性、反発性等の点で好ましい。

【0014】更に、このポリブタジエン（B）としては、市販品を用いることができるが、この中で重合触媒として希土類元素系触媒を用いて形成したものを使用し、中でもネオジウム系触媒を用いて形成したものが好ましい。

【0015】なお、ポリブタジエン（B）は、例えば特

開平7-268132号公報に記載されている方法などにより、重合後に末端変性剤を反応させて変性したものを使用することができる。

【0016】なお、ポリブタジエン（A）の製造法としては特に限定されない。

【0017】また、ポリブタジエン（A）、（B）とも、シスー1，4結合の含有量が90%以上であることが必要で、これが90%より低いと反発性に劣る。更に、ポリブタジエン（A）、（B）の $M_w$ は $30 \times 10^4 \sim 80 \times 10^4$ とすることができる。

【0018】上記ポリブタジエン（A）とポリブタジエン（B）とは、ポリブタジエン（A）50～90質量部、好ましくは60～85質量部、ポリブタジエン（B）50～10質量部、好ましくは40～15質量部で配合するものであり、ポリブタジエン（A）にポリブタジエン（B）を組み合わせて配合することで、ゴム同士のくっつきによる作業効率の低下を改善し、かつ反発性を向上させることができる。これに対し、ポリブタジエン（B）が50質量部を超えると、反発の向上幅が小さくなる一方で、ゴム同士のくっつきが強くなる傾向になる。

【0019】本発明の基材ゴムは、上記ポリブタジエン（A）、（B）を主成分とするが、本発明の効果を妨げない範囲で他のポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、天然ゴム等のジエン系ゴムを配合することができる。

【0020】本発明のゴム組成物は、上記基材ゴム以外に、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等の不飽和脂肪酸の亜鉛塩、不飽和脂肪酸のマグネシウム塩、その他の金属塩やトリエタノールプロパンメタクリレート等のエステル化合物、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸などの架橋剤を上記基材ゴム100部（質量部、以下同じ）に対し好ましくは15～40部の範囲で含有する。

【0021】また、ジクミルパーオキシサイド等の有機過酸化物を上記基材ゴム100部に対して好ましくは0．1～3部の範囲で含有する。更に、必要によりペンタクロチオフェノール亜鉛塩やジフェニルジスルフィド等の有機硫黄化合物などの加硫剤を基材ゴム100部に対して0．01～5部の範囲で配合することができる。

【0022】更に、必要に応じて、2，2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等の老化防止剤、比重調整用等として酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の充填剤を配合することができる。この場合、充填剤の配合量は、基材ゴム100部に対し130部以下とすることができるが、好ましくは反発性等の点で50部より少なくすることがよく、より好ましくは45部以下、特に40部以下とすることが好ましい。なお、充填剤を配合する場合の下限配合量は1部以上、特に3部以上が好ましい。

【0023】上記ゴム組成物は、通常の混練機、例えば

バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等を用いて混練し、得られたコンパウンドをコンプレッション成形、インジェクション成形等によって所望形状に成形する。この場合、加硫は130～180℃で10～60分の条件とすることができる。

【0024】本発明のゴルフボールは、ワンピースソリッドゴルフボール、ツーピースソリッドゴルフボール、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボール、糸巻きゴルフボールとして製造し得るが、本発明に係るゴム組成物は、ワンピースゴルフボール、ツーピース、スリーピース以上のマルチプルソリッドゴルフボールの最内層ソリッドコア、最外層カバーやこれらコアとカバーとの間に形成される中間層のゴム材料として使用することができ、また糸巻きゴルフボールのソリッドセンター、糸ゴムや1層又は2層以上のカバーの材料として使用することができる。

【0025】この場合、上記ゴルフボールの構成は通常の構成とすることができ、例えばソリッドコアは1層又は

は2層以上の構成、カバーは1層又は2層以上の構成にするなど公知の構成を採用し得、ゴルフ規則に従って直径42.67mm以上、重量45.93g以下に形成することができる。

【0026】

【発明の効果】本発明のゴルフボールは、ゴム同士のくっつきが防止されて作業効率が良好であり、且つ反発性が高く、初速が向上して飛距離が増大したものである。

【0027】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0028】ポリブタジエン（BR）として表1に示す（a）～（c）のものを用い、以下の実施例、比較例のゴルフボールを作成した。

【0029】

【表1】

	Mw	Mw/Mn	シス-1,4結合 (%)	ムーニー粘度*	重合触媒	
BR (a)	53×10 <sup>4</sup>	2.8	96	43	Nd	CNB-700 /JSR
BR (b)	59×10 <sup>4</sup>	5.1	98	52	Nd	CB23 /BAYER
BR (c)	63×10 <sup>4</sup>	4.2	96	44	Ni	BR01 /JSR

\* ムーニー粘度：ML<sub>1+4</sub>（100℃）

【0030】

〔実施例・比較例I〕

BR	100	部
アクリル酸亜鉛	23	部
酸化亜鉛	21.5	部
ジクミルパーオキサイド	1	部

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分にて加圧成形し、直径38.5mmのソリッドコアを作成した。

【0031】このソリッドコアに、カバー材として着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミラン1605、三井・デュポンポリケミカル社製）を用いて射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、重さ4

5.2gのツーピースソリッドゴルフボールを得た。

【0032】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッドゴルフボールの飛距離、粘着性を測定した結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
BR (部)	BR (a)	20	30	40	60	—	5	—
	BR (b)	—	—	—	—	—	—	40
	BR (c)	80	70	60	40	100	95	60
コア硬度 (mm)		3.3	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3	3.4
コア初速 (m/s)		+0.15	+0.2	+0.25	+0.30	0	0	+0.15
ボール飛距離 (m)		+1.5	+1.5	+2.5	+2.5	0	0	+1
粘着性		◎	◎	○	×	◎	◎	△

\*コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例2の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り  
付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ  
ーを比較例2の値を基準にした時の差で表す

〔実施例・比較例ⅠⅠ〕

BR

アクリル酸亜鉛

酸化亜鉛

ジクミルパーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、155℃、25分  
にて加圧成形し、直径35.2mmのインナーコアを作  
成した。

【0035】このインナーコアに、着色、比重調整され  
たアイオノマー樹脂（ハイミラン1855、三井・デュ  
ボンポリケミカル社製）を用いて射出成形により中間層  
を被覆して直径38.6mmのソリッドコアを作成し、  
更に着色、比重調整されたアイオノマー樹脂（ハイミ  
ラン1605、三井・デュボンポリケミカル社製）を用い  
て射出成形によりカバーを被覆し、直径42.7mm、  
重さ45.2gのスリーピースソリッドゴルフボールを  
得た。

【0036】上記ソリッドコアの硬度及び初速、ソリッ  
ドゴルフボールの飛距離、粘着性を測定した結果を表3  
に示す。

【0037】

【表3】

\*粘着性：ゴム組成物をシート状に加工したものの同士の  
肌をくっつけて判定

(評価) ◎：容易に離れる

○：離れる

△：離れにくい

×：離れない

【0034】

100 部

23 部

25.2部

1 部

		実施例		比較例	
		4	5	5	6
BR (部)	BR (a)	30	40	60	—
	BR (c)	70	60	40	100
コア硬度 (mm)		3.3	3.3	3.4	3.4
コア初速 (m/s)		+0.25	+0.3	+0.35	0
ボール飛距離 (m)		+1.5	+2.0	+2.0	0
粘着性		◎	○	×	◎

\*コア硬度：980N荷重負荷時のコアのたわみ変形量  
数値が大きい程柔らかいことを示す

\*コア初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計に  
て測定

比較例6の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り  
付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリ  
ーを比較例6の値を基準にした時の差で表す

\*粘着性：ゴム組成物をシート状に加工したものの同士の  
肌をくっつけて判定

(評価) ◎：容易に離れる

○：離れる

△：離れにくい

×：離れない

【0038】

〔実施例・比較例ⅠⅠⅠ〕

BR

メタクリル酸

酸化亜鉛

ジクミルパーオキサイド

上記成分をニーダーにて混練した後、170℃、25分にて加圧成形し、直径42.7mm、重さ45.4gのワンピースソリッドゴルフボールを得た。

【0039】このボールの硬度、初速、飛距離、粘着性を測定した結果を表4に示す。

【0040】

【表4】

		実施例		比較例	
		6	7	7	8
BR (部)	BR (a)	30	40	60	—
	BR (c)	70	60	40	100
ボール硬度 (mm)		2.8	2.8	2.8	2.8
ボール初速 (m/s)		+0.15	+0.2	+0.25	0
ボール飛距離 (m)		+1.5	+2.0	+2.0	0
粘着性		◎	○	×	◎

100 部

22.5部

22 部

1 部

\*ボール硬度：980N荷重負荷時のボールのたわみ変形量

数値が大きい程柔らかいことを示す

\*ボール初速：公認機関USGAと同タイプの初速度計にて測定

比較例8の値を基準にした時の差で表す

\*ボール飛距離：ロボットマシンにW#1クラブを取り付け、ヘッドスピード45m/sで打撃した時のキャリーを比較例8の値を基準にした時の差で表す

\*粘着性：ゴム組成物をシート状に加工したもの同士の肌をくっつけて判定

(評価) ◎：容易に離れる

○：離れる

△：離れにくい

×：離れない